## Best Available Copy



Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



O veräffentlichungsnummer: 0 554 833 A1

➂

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93101576.2

(2) Anmeldetag: 02.02.93

(1) Int. Cl.5: A01N 43/653, B27K 3/50, //(A01N43/653,33:12)

Priorität: 04.02.92 DE 4203090

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.08.93 Patentblatt 93/32

Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE  Anmelder: HOECHST HOLLAND N.V. Postbus 12987 NL-1100 AZ Amsterdam Z.O.(NL)

Erfinder: Rustenburg, Gerbrand

Floradreef 24

NL-2104 CB Heemstede(NL)

Erfinder: Klaver, Cor J., Dr.

Batterijlaan 1

NL-1402 SL Bussum(NL)

<sup>74</sup> Vertreter: Tergau, Ulrich, Dr. HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20 W-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

Synergistische Kombinationen von Cyproconazol.

© Gegenstand der Erfindung sind neue fungizide Mittel auf der Basis von Cyproconazol und quaternären Ammoniumsalzen, die überraschend starke synergistische Wirkungen bei der Bekämpfung und Vorbeugung von holzzerstörenden Pilzen aufweisen.

Die in neuerer Zeit aufgefundenen Fungizide vom Typ des Cyproconazols verfügen über eine fungizide Wirkung (vgl. US-Patent 4,849,439) und wirken sowohl gegen humane und animale Dermatc ten als auch gegen phytopathogene Pilze.

Es wurden nun neue fungizide Mittel auf der Basis von Cyproconazol und quaternären Ammoniur zen gefunden, die überraschend starke synergistische Wirkungen bei der Bekämpfung und Vorbeugung holzzerstörenden Pilzen aufweisen.

Der Einsatz von Mischungen, die synergistische Effekte verursachen, ist mit großen wirtschaftlic aber auch ökologischen Vorteilen verbunden.

Unter Synergismus versteht man die sich gegenseitig verstärkende Wirkung von zwei oder auch i Stoffen. Im vorliegenden Fall bewirkt die kombinierte Anwendung von zwei Fungiziden, daß die Aufwmenge der Fungizide reduziert werden kann und trotzdem die gleiche fungizide Wirkung erreicht wird, daß mit den gleichen Aufwandmengen der Fungizide eine höhere als die zu erwartende additive Wirkder einzeln eingesetzten Wirkstoffe erzielt wird.

Durch Nutzung solcher synergistischer Effekte können die Aufwandmengen der beteiligten Mischupartner erheblich reduziert werden, und es gelingt, ein breites Spektrum holzerstörender Pilze zu bekäfen. Die Reduktion der Aufwandmengen betrifft die quaternären Ammoniumsalze, aber auch das Cypronazol.

Im vorliegenden Falle wird Cyproconazol mit Verbindungen kombiniert, die die Wirkung des Fungi erheblich verstärken, weswegen es möglich ist, mit einer geringeren Konzentration des Fungizids gleiche Wirkung zu erzielen. Darüberhinaus wirken die erfindungsgemäßen Kombinationen auch noch niedrigen Aufwandmengen. Sie eignen sich deshalb vorzüglich zur Bekämpfung von Holzpilzen in Holz Mauerwerk.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit fungizide Mittel, die gekennzeichnet sind du einen Gehalt an

A) Cyproconazol (Formel I)

25

45

35
$$C H_2 - C \longrightarrow C I$$

$$C H_3 - C \longrightarrow H$$

in Kombination mit

B) anorganischen oder organischen Ammoniumsalzen der Formel II,

worin R1 - R4 gleich oder verschieden sind und einen über eine C-N-Bindung gebundenen organisch-

#### EP 0 554 833 A1

Substituenten mit bis zu 18 C-Atomen bedeuten oder drei der Reste R1 - R4 zusammen mit dem N-Atom ein heteroaromatisches System, wie z.B. Pyridinium, bilden, Xn- das Anion einer anorganischen oder organischen n-basigen Säure und n 1, 2 oder 3 ist.

Bei den Verbindungen vom Typ B handelt es sich vorzugsweise um Ammoniumsalze, worin R1 - R4 gleich oder verschieden sind und (C1 - C18)-Alkyl, (C7 - C13)-Aralkyl, wie Benzyl, (C1 - C5)-Alkyoxy-(C1 - $C_{12}$ )-alkyl,  $[-CH_2-CH_2-O]_x$ -H oder  $[-CH(CH_3)-CH_2-O]_x$ -H und x = 1, 2 oder 3 ist, bedeuten. Besonders bevorzugt sind Salze, worin R1 und R2 jeweils (C1 - C4)-Alkyl, insbesondere Methyl, R3 und R4 jeweils (C8 - $C_{12}$ )-Alkyl, insbesondere Decyl. Als Anionen  $X^{n-}$  werden bevorzugt CI<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^{-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-, CH<sub>3</sub>COO-, COO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, SCN-, insbesondere CI-.

Die meisten holzzerstörenden Pilze gehören zu den Basidiomycetes, es kommen jedoch auch Ascomycetes und Deuteromycetes vor. Die erfindungsgemäßen Mittel werden vorzugsweise gegen Basidiomyceten, z.B. gegen Coniophora, Gloephyllum, Poria, Serpula und Coriolus eingesetzt. Die folgenden Anwendungsgebiete sind von besonderem Interesse: Präventive und kurative Behandlung von Holz. sowie kurative Behandlung von Holz und Mauerwerk.

Die Verbindungen vom Typ B können mit Cyproconazol zu mehreren kombiniert werden. Cyproconazol und quaternäre Ammoniumsalze sind im Handel erhältlich.

Die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten können in den erfindungsgemäßen Kombinationen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Aus praktischen Gründen wählt man Mengenverhältnisse jedoch zwischen 2:5 und 1.25, vorzugsweise zwischen 1:4 und 1:6.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können als wasserverdünnbare Konzentrationen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen vorliegen, die durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten Komponenten mit Wasser unmittelbar vor der Anwendung hergestellt werden. Ebenso können sie als wäßrige Fertiglösungen ausgebracht werden.

Die Aufwandmengen der Fungizide vom Typ A in den Wirkstoffmischungen liegen im allgemeinen zwischen 1 g/l und 100 g/l, die Aufwandmengen von B zwischen 5 g/l und 500 g/l; die Gesamtmenge an aufzuwendender Produktkombination beträgt 15 l/m³ bis 600 l/m³ Holz.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in den üblichen, dem Fachmann geläufigen, Zubereitungen in den Handel gebracht werden. Sie werden bevorzugt als wasserverdünnbare Konzentrate oder Fertiglösungen in den Handel gebracht. Die formulierten Mittel enthalten dabei die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen beispielsweise zu 0,1 bis 50 Gew.-%.

Als Inertmittel kann z.B Glycolsäure-n-butylester, Polyglycolether oder Dipropylenglycolmonoethylether verwendet werden.

Bei fungiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den handelsüblichen Formulierungen verschieden sein. Bei emulgierbaren Konzentraten ist die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 50 %.

Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt. Mit dem Anwendungsgebiet, z.B. zur Behandlung von Holz ohne oder mit Boden- oder Wasserkontakt, variiert die erforderliche Aufwandmenge und Konzentration.

Eine Kombination der Wirkstoffe bedeutet, daß die fungiziden Wirkstoffe gemeinsam ausgebracht oder als sogenannte split-Applikation einige Tage nacheinander ausgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können bei Bedarf mit anderen Wirkstoffen, vorzugsweise mit Fungiziden und Insektiziden kombiniert werden. Sofern nichts anderes angegeben wird, bedeuten %-Angaben Gewichtsprozente. Die Erfindung wird durch das nachfolgenden Beispiel erläutert, ohne daß diese darauf beschränkt wäre:

#### Beispiel

45

20

Bestimmung der Wirksamkeit von Cyproconazol in Kombination mit Dimethyldidecylammoniumchlorid gegen holzzerstörende Basidiomyceten.

Die Untersuchungen der Wirkstoffe wurden nach den Europäischen Prüfnormen EN 84 (1979) und 113 (1986) durchgeführt. Die Behandlung mit den Wirkstoffen verhindert eine Zerstörung des Holzes. Die Wirkung der Behandlung wird indirekt über den nicht stattfindenden Gewichtsverlust der Probehölzer quantifiziert.

Als Probehölzer wurde Kiefernsplintholz, als Prüfpilze wurden Coniophora puteana (Kellerschwamm), Poria plazenta (Fleischfarbener Porenschwamm), Gloeophyllum trabeum (Balkenblättling) und Trametes (Coriolus) versicolor (Schmetterlings-Tramete) verwendet. Deutlich geringere Mengen der erfindungsgemäßen Kombination von Cyproconazol (A: 2-(4-chlorophenyl)-3-cyclopropyl-3-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-

butan-2-ol)) und Dimethyldidecyl-ammoniumchlorid (B1) erzielen das gleiche Resultat (0% Gewichtsverlust) wie Cyproconazol oder B1 alleine. Vergleichbare Resultate wurden auch mit Buche als Probeholz erzielt.

#### Tabelle

418 g

2 675 g

	Kiefernsplintholz			
	Pilze	Menge (g/m³) aktive Substanz bei 0% Gewichtsverlust		
10		A + B1	Α	B1 .
V	Coniophora	121 g + 605 g	247 g	12 415 g
5	Gloephyllum	119.5g + + 597.5 g	247 g	12 505 g
	Poria	121 g +	243 g 3 175	3 175 g

605 g

105 g +

525 g

Patentansprüche

Coriolus

5

20

45

#### Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an A) Cyproconazol der Formel I

35 (I) 
$$\begin{array}{c|c}
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & &$$

in Kombination mit

B) anorganischen oder organischen Ammoniumsalzen der Formel II,

worin R1 - R4 gleich oder verschieden sind und einen über eine C-N-Bindung gebundenen

#### EP 0 554 833 A1

organischen Substituenten mit bis zu 18 C-Atomen bedeuten oder drei der Reste R¹ - R⁴ zusammen mit dem N-Atom ein heteroaromatisches System bilden, Xn⁻ das Anion einer anorganischen oder organischen n-basigen Säure und n 1, 2 oder 3 ist.

- 2. Fungizide Mittel gemäß Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet, daß sie die Wirkstoffe A und B im Gewichtsverhältnis 1:2,5 bis 1:25 enthalten.
  - 3. Fungizide Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis A:B 1:4 bis 1:6 beträgt.
- Fungizide Mittel nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0.1 bis 50 Gew.-%
  Wirkstoffgemisch und 99,5 50 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel für Zubereitungen als versprühbare Lösungen enthalten.
- Verfahren zur Bekämpfung von schädlichem Pilzbewuchs auf Holz, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu behandelnde Holz eine wirksame Menge einer synergistischen Mischung bestehend aus der Verbindung Cyproconazol in Kombination mit Verbindungen der Formel II aufbringt.
- 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirkstoffe der Formeln I und II im Gewichtsverhältnis 1:2,5 bis 1:25 anwendet.
  - 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirkstoffe der Formeln I und II im Gewichtsverhältnis 1:4 bis 1:6 anwendet.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die synergistische Mischung in einer Aufwandmenge von 15 bis 600 l/m³ Holz aufbringt.
  - 9. Verfahren gemäß Anspruch 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Spritzbrühen anwendet, die 1 bis 100 g/l der Verbindung der Formel I und 5 bis 500 g/l einer Verbindung der Formel II enthalten.
  - 10. Verwendung einer Kombination der Verbindungen der Formeln I und II zur Bekämpfung von holzzerstörenden Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe gemeinsam oder kurz nacheinander ausgebracht werden.

35

40

45

50

55



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 1576 Seite 1

		DOWNACHTE		
	EINSCHLÄGIGE Kennzeichnung des Dokuments	mit Angabe, so weit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5 )
X X	GB-A-2 199 749 (SANDO	a reie	1-4	A01N43/653 B27K3/50 //(A01N43/653, 33:12)
Y	CHEMICAL PATENTS IND JOURNAL Section Ch, Week 863 Derwent Publications Class C, AN 86-23911 * Zusammenfassung * & BE-A-904 660 (JANS * Seite 1, Zeile 22 * Seite 3, Zeile 5 -	7, 5. November 1986 Ltd., London, GB; 3/37 SEN PHARMACEUTICA)	5-10	
X	FR-A-2 609 366 (PROD * Seite 5, Zeile 29 * Seite 6, Zeile 2 - * Seite 7, Zeile 1 -	UITS SANDOZ) - Zeile 32 * · Zeile 17 *	1-4	
Р,Х	EP-A-0 484 279 (CIBA * Seite 2, Zeile 3 - * Seite 3, Zeile 41 * Seite 4, Zeile 13	· Zeile 40 * - Zeile 44 *	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)  A01N B27K
A	EP-A-0 328 466 (XYLC * Seite 2, Zeile 51 * Seite 4, Zeile 64	OCHIMIE) - Seite 4, Zeile 27 * - Seite 8, Zeile 41 *	1-10	
A	EP-A-0 237 764 (BAY) * Seite 2, Zeile 16 * Seite 7, Zeile 36 * Seite 9; Abbildun	- Seite 6, Zeile 13 ^	1-10	
A	*	- Zeile 2 *   - Zeile 41 * 8 - Seite 12, Zeile 27	1-10	
Der	vorliegende Recherchenbericht wur			
(8)	Rechardsont DEN HAAG	Abschlußdattum der Recherche 07 MAI 1993		LAMERS W.

## EPO FORM 1503 03.112 (PO KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

- X: von besonderer Bedeutung silein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur

- T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
  E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder
  nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
  L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 1576 Seite 2

	EINSCHLÄGIGE		Betrifft	KLASSIFIKATION DER
tegorie	Kennzeichnung des Dokument der maßgebliche	s mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Anspruch	ANMOELDUNG (Int. Cl.5)
	EP-A-O 255 987 (SAND * das ganze Dokument	OZ)	1-10	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Inc. Cl.5
Der	vorliegende Recherchenbericht wur			Presser
	Rechardsort	Abschlußdatum der Rocherche 07 MAI 1993		LAMERS W.
X: Y	DEN HAAG  KATEGORIE DER GENANNTEN  von besonderer Bedeutung allein betrach von besonderer Bedeutung in Verbindun	DOKUMENTE T : der Erfind E : siteres Pa nach dem	tentdokument, das je Anmeidedatum verö meidung angeführtes	de Theorien oder Grundsätze odoch erst am oder ffendlicht worden ist s Dokument
A : 1	anderen Veröffentlichung derselben Kati technologischer Hintergrund nichtschriftliche Offenbarung Zwischenliteratur	egone C. aus and C.	ier gleichen Patentf	amille, übereinstimmendes

## A) Cyproconazole (Formula I)

[See structural formula in the German document]

in combination with

B) inorganic or organic ammonium salts of Formula II,

[See structural formula in the German document]

wherein R1 - R4 are the same or different organic substituents bound by a C-N bond and having up to 18 carbon atoms, or three of the moieties R1 - R4 together with the nitrogen atom form a hetero aromatic system, such as pyridinium, Xn is the anion of an inorganic or organic n-base acid and n is 1, 2 or 3.

The compounds of type B are preferably ammonium salts wherein R1 - R4 are the same or different and signify  $(C_1 - C_{18})$ -alkyl,  $(C_7 - C_{13})$ -alkyl such as benzyl,  $(C_1 - C_6)$ -alkoxy- $(C_1 - C_{18})$ -alkyl,  $(C_1 - C_{18})$ -al  $C_{12}$ )- alkyl,  $[-CH_2-CH_2-O]_x$ -H or  $[-CH(CH_3)-CH_2-O]_x$  and x = 1, 2 or 3. Especially preferred are salts wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represent (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl, especially methyl, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> represent (C<sub>8</sub> - C<sub>17</sub>) alkyl, especially decyl. Preferred as anions X<sup>n</sup> are Cl., Br., SO<sub>4</sub><sup>2</sup>, HSO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COO, COO<sub>2</sub><sup>2</sup>, SCN, especially Cl.

Most wood-destroying fungi belong to the basidiomycetes, but ascomycetes and deuteromycetes also occur. The agents according to the invention are used preferably against basidiomycetes, e.g., against coniophora, gloephyllum, poria, serpula and coriolis. The following applications are of special interest: preventive and remedial treatment of wood, as well as remedial treatment of wood and masonry.

The Type B compounds can be combined plurally with cyproconazole. Cyproconazole and quaternary ammonium salts are obtainable commercially.

The ratios of admixture of the individual components can vary within wide limits in the combinations of the invention. For practical reasons, however, quantity ratios are selected between 2:5 and 1.25, preferably between 1:4 and 1:6.

The mixtures according to the invention can be in the form of concentrations which can be diluted with water, which are then diluted in the usual manner for application, or in the form of so-called tank mixtures which are prepared by diluting the separately formulated components together with water immediately before application. They can also be marketed as prepared aqueous solutions.

The application amounts of the Type A fungicides in the mixtures of the agents are generally

between 1 g/l and 100 g/l, the application amounts of Type B between 5 g/l and 500 g/l; the total amount of the product combination to be used amounts to 15 1/m3 to 600 1/m3 of wood.

The agents according to the invention can be marketed in the regular preparations familiar to the technician. They are marketed preferably as concentrates for dilution with water or as prepared solutions. The formulated agents in the latter case contain the combination of agents according to the invention in amounts of 0.1 to 50 wt.-%.

Glycolic acid-n-butyl ester, polyglycol ether or dipropylene glycol monoethyl ether, can be used as inert ingredients.

In fungicidal agents the concentrations of the agents in the commercial formulations can vary. In emulsifiable concentrates the active agent concentration is about 1 to 50%.

For application, the commercial concentrates are conventionally diluted if desired. The quantity applied and the concentration vary according to the application, e.g., for the treatment of wood in contact with soil or water, the necessary amount and concentration varies.

A combination of the agents signifies that the fungicidal agents are applied together or a few days apart in a so-called "split application."

If necessary, the agents according to the invention can be combined with other active agents, preferably with fungicides and insecticides. Unless otherwise stated, the percentages stated are percentages by weight. The invention will be explained by the following example, without being limited thereto:

## Example

Determination of the effectiveness of cyproconazole in combination with dimethyl dodecyl ammonium chloride against basidiomycetes that destroy wood.

The studies of the active agents were performed according to European Test Standards EN 84 (1979) and 113 (1986). Treatment with the agents prevents destruction of the wood. The effect of the treatment is quantified indirectly on the basis of the non-occurring weight loss of the wood specimens.

The test wood was pine sapwood; the test fungi were Coniophora puteana (cellar fungus), Poria placenta, Glosophyllum trabeum, and Trametes (Coriolus) versicolor. Definitely smaller amounts of the combination according to the invention of cyproconazole (A: 2-(4chlorophenyl)-3-cyclopropyl-3-methyl-1-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)-butan-2-ole)) and dimethyldidecyl-ammonium chloride (B1) achieve the same result (0% weight loss) as

cyproconazole or B1 alone. Comparable results were also achieved with beech as the test wood.

Table

	Pine Sa	apwood		
Fungi	Amount (g/m³) of active substance at 0% weight loss			
	A + B1	A	B1	
Coniophora	121 g <sup>+</sup> 605 g	247 g	12415 g	
Gloephyllum	119.5 g + + 597.5 g	247 g	12505 g	
Poria	121 g <sup>+</sup> 605 g	243 g	3175 g	
Coriolus	105 g <sup>+</sup> 525 g	418 g	2675 g	

#### Claims

- 1. Fungicidal agents, characterized by a content of:
  - A) Cyproconazole of Formula I

## [see orig.]

in combination with

B) inorganic or organic ammonium salts of Formula II,

## [see orig.]

wherein R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> are the same or different organic substituents bound by a C-N bond and having up to 18 carbon atoms, or three of the moieties R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> together with the nitrogen atom form a hetero aromatic system, such as pyridinium, X<sup>n</sup> is the anion of an inorganic or organic n-base acid and n is 1, 2 or 3.

- 2. Fungicidal agents according to claim 1, characterized in that they contain the active agents A and B in a weight-ratio of 1:2.5 to 1:25.
- 3. Fungicidal agents according to claim 2, characterized in that the weight ratio of A:B is

1:4 to 1:6.

2127462789

- 4. Fungicidal agents according to claim 1, 2 or 3, characterized in that they contain 0.1 to 50 wt.-% active agent mixture and 99.5 50 wt.-% of common formulation adjuvants for preparations as sprayable solutions.
- 5. Method for combating harmful fungal growth on wood, characterized in that an effective amount of a synergistic mixture, consisting of the compound cyproconazole in combination with compounds of Formula II, is applied.
- 6. Method according to claim 5, characterized in that the active agents of formulas I and II are applied in the weight ratio of 1:2.5 to 1:25.
- 7. Method according to claim 6, characterized in that the active agents of formulas I and II are applied in a weight ratio of 1:4 to 1:6.
- 8. Method according to claim 6 or 7, characterized in that the synergistic mixture is applied in an application amount of 15 to 600 1/m<sup>3</sup> of wood.
- 9. Method according to claim 6, 7 or 8, characterized in that spray preparations are used which contain [from] 1 to 100 g/l of the compound of formulas 1 and 5, to 500 g/l of a compound of formula II.
- 10. Use of a combination of the compounds of formulas I and II for combating wooddestroying fungi, characterized in that the active agents are applied together or one shortly after the other.

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**□** OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.